

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 83.289

N° 1499.717

Classification internationale :

C 07 c

Nitro-anilines halogénées et leur préparation.

Société dite : AGRIPAT S.A. résidant en Suisse.

Demandé le 10 novembre 1966, à 15^h 19^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 septembre 1967.

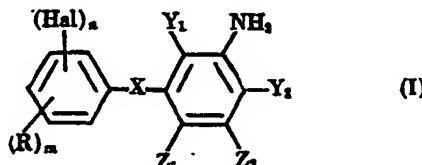
(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 43 du 27 octobre 1967.)

(*Demande de brevet déposée en Suisse le 11 novembre 1965, sous le n° 15.586/65, au nom de la demanderesse.*)

La présente invention a pour objet de nouvelles 1.2 - nitranilines halogénées, ainsi qu'un procédé de préparation de ces composés.

On sait qu'il est possible d'obtenir la 4 - phenoxy - 2 - nitro - aniline, à partir du phénol et du p - chloro - nitrobenzène au moyen d'une synthèse en cinq étapes [cf. M. Oesterlin Monatsshefte, 57, 31-44 (1931) et H.A. Scarborough Soc. 1929, pages 2361-2367]. Mc Combie et ses collaborateurs [Soc. 1931, pages 529-537] ont également décrit des halogénations d'éthers nitro -, amino - et acétamido - diphenyliques, mais ces réactions aboutissaient seulement, soit aux composés monohalogénés sur le reste phenoxy, soit à des produits goudronneux. On sait par ailleurs que, d'une part les composés nitrés aromatiques réagissent par chauffage avec les amines primaires aromatiques, en milieu alcalin, en formant des composés azoxy et azo, et que, d'autre part, les nitrobenzenes halogénés réagissent avec les amines primaires aromatiques en donnant des diphenylamines. Les phenoxy - 1.2 - nitranilines et les phénolthio - 1.2 - nitranilines, portant un ou plusieurs atomes d'halogènes sur le noyau aniline, n'étaient pas connus jusqu'à présent et leur préparation selon les méthodes exposées par Mc Combie et coll., Soc. 1931, pages 529-537, présente quelques difficultés.

Or, la demanderesse a trouvé qu'on peut préparer les 1.2 - nitranilines halogénées répondant à la formule générale I :



dans laquelle :

Un des symboles Y₁ et Y₂ représente le groupe

7 210715 7

nitro et l'autre un atome d'hydrogène ou d'halogène;

Z₁ et Z₂ sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

Hal est un halogène; plus particulièrement le chlore ou le brome;

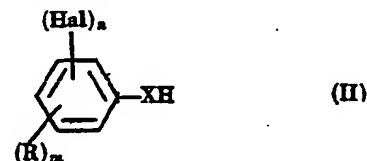
R est un reste alkyle, halogéno - alkyle ou alcoxy, à bas poids moléculaire;

X est l'oxygène ou le soufre;

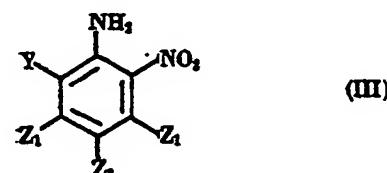
n est égal à 0, 1, 2 ou 3;

m est égal à 0, 1 ou 2,

l'un au moins des trois symboles Z₁, Z₂ et Y₁ (ou Y₂) devant être un atome d'halogène, avec un degré élevé de pureté et avec un bon rendement, en faisant réagir, à des températures de 100 à 200 °C et en présence d'une base minérale forte, un phénol ou un thiophénol répondant à la formule générale II ci-dessous :



dans laquelle Hal, R, X, n et m ont les mêmes significations que dans la formule I, avec une halogéno - 2 - nitro - aniline répondant à la formule III ci-dessous :



dans laquelle un des deux Z₁ est un atome d'halogène, l'autre Z₁, ainsi que Z₂ et Y sont l'hydrogène ou un halogène, mais au moins l'autre Z₁, ou l'un des symboles Y et Z₂, devant être un halogène.

Comme on le sait, et ainsi qu'il ressort de ce qui a été exposé plus haut, lorsqu'on fait réagir des amines aromatiques avec des composés nitrés aromatiques halogénés, portant en outre un groupe amino, il est nécessaire de protéger par acylation le groupe amino supplémentaire, en vue d'éviter la formation de diphenylamines et de produits de condensation des composés nitrés aromatiques. On ne pouvait donc pas du tout s'attendre à ce que, d'une part, lors de la réaction de phénols ou de thiophénols en présence de bases minérales fortes, il ne soit pas nécessaire de protéger par acylation le groupe amino de l'halogén - 2 - nitro - aniline, et que, d'autre part, en utilisant ces halogén - 2 - nitro - anilines, on puisse, grâce à l'absence ou au faible taux d'autocondensation des halogén - 2 - nitro - anilines, obtenir les phénoxy - 2 - nitro - anilines ou les phénylthio - 2 - nitro - anilines avec des rendements allant de 70 à 95 %, alors qu'avec les réactions usuelles avec les acylamino - nitraniines halogénées, on obtient des rendements de 10 à 30 % (cf. exemples 4 et 5).

Dans les composés obtenus conformément à la présente invention, répondant à la formule générale I, on peut réduire le groupe nitro en un groupe amino, selon des méthodes connues, par exemple au moyen d'hydrogène activé par voie catalytique, en présence de catalyseurs métalliques, comme le nickel de Raney, le palladium, etc., au moyen d'hydrogène naissant, à l'aide de métaux communs et d'acides, au moyen de sels stannieux en solution acide, etc. On obtient ainsi les 1.2 - phénylène - diamines correspondantes, qui constituent, comme les 1.2 - nitraniines préparées conformément à l'invention, de précieux composés intermédiaires.

On effectue de préférence la réduction du groupe nitro conformément à la méthode de Béchamp, c'est-à-dire au moyen de fer pulvérisé en solution aqueuse faiblement acide ou neutre.

On met en œuvre le procédé conforme à la présente invention de préférence à des températures allant de 100 à 200 °C. Il est avantageux d'ajouter la base minérale sous forme de solution concentrée. Comme bases utilisables, on envisage en premier lieu les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les 1.2 - nitraniines halogénées conformes à l'invention sont des composés intermédiaires de valeur pour l'obtention de produits pharmaceutiques, d'agents pesticides, d'azurants optiques et de colorants. C'est ainsi qu'on peut, par exemple utiliser les 1.2 - phénylène - diamines préparées à partir de ces composés, pour la préparation de bis - benzimidazole - 2 - yl - éthylènes à fluorescence bleue, qui ont acquis une grande importance industrielle en raison de leurs qualités d'azurants optiques. La condensation de 1.2 - phénylène - diamines avec des acides 1.4.5.8 -

naphthalène - tétracarboxyliques permet d'obtenir d'intéressants colorants de cuve. Les 1.2 - nitraniines sont d'utiles composantes de diazotation pour la préparation de colorants de dispersion, de colorants à la glace et de colorants pigmentaires.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention, dont ils ne sauraient en aucune manière limiter la portée. Dans ces exemples, les parties sont données en poids, sauf indication contraire, et les températures en degrés Celsius.

Exemple 1. — A une température de 90 °, on ajoute à 18,82 parties de phénol en fusion 48,2 parties de 2 - nitro - 3.4.6 - trichloro - aniline, puis on chauffe à 130 °. A cette température, on introduit goutte à goutte, en une heure, 11,2 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de potassium. On chasse continuellement l'eau du mélange par distillation. On chauffe ensuite le produit de la réaction pendant 6 heures à 140-150 °, sous agitation, puis on laisse le mélange refroidir à 100 ° et on ajoute 300 parties en volume d'eau bouillante. On agite alors la solution pendant 3 heures, après quoi on la laisse reposer pendant 12 heures. On introduit alors le mélange réactionnel dans 1.500 parties en volume d'eau, on ajoute 50 parties en volume d'une solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de sodium, puis on agite pendant 2 heures. On sépare ensuite par essorage le précipité qui s'est produit, on le lave à l'eau à plusieurs reprises et on le séche, sous pression réduite, sur NaOH solide. On obtient 65 parties de produit brut, soit 93,2 % du rendement théorique. Point de fusion : 113-115 °. Après recristallisation dans l'éthanol, la 2 - nitro - 3 - phénoxy - 4.6 - dichloro - aniline fond à 133-135 °. On obtient 41,5 parties de produit pur, soit 69,4 % de la quantité théorique.

Exemple 2. — A une température de 100 °, on ajoute à 29,4 parties de 4 - chloro - thiophénol en fusion 48,2 parties de 2 - nitro - 3.4.6 - trichloro - aniline et on chauffe à 130 °. Dans la masse fondue on introduit ensuite goutte à goutte, en une heure, 11,2 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de potassium. A une température de 130 à 145 °, la quantité théorique d'eau s'est séparée par distillation au bout de 5 heures. On agite encore la masse fondue pendant 4 heures à la température de 145 °, puis on refroidit à 100 ° et on ajoute 200 parties en volume d'eau chaude. On laisse ensuite séjournier le mélange pendant 12 heures à la température ambiante, après quoi on ajoute au produit de la réaction 1.000 parties en volume d'eau et 50 parties en volume d'une solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de sodium, et on agite pendant 2 heures à la température ambiante. On sépare le précipité cristallin, on le lave à l'eau à plusieurs reprises et on le séche à l'air. On obtient

65 parties du produit brut, soit 93,2 % de la quantité théorique. Le produit fond à 113-115 °. Après recristallisation dans l'éthanol, la 2 nitro - 3 - (4' - chlorophénylthio) - 4.6 - dichloro - aniline fond à 119-120 °. On obtient 49,5 parties de produit pur, soit 71 % de la quantité théorique.

On peut réduire le composé ainsi obtenu en le dérivé correspondant de la 1.2 - phénylène - diamine, en opérant de la manière suivante :

A 66 parties de fer pulvérisé dans 350 parties en volume d'eau, on ajoute 14 parties en volume d'acide acétique à 80 % et, en 15 minutes, on chauffe le mélange à 90-100 °. On ajoute ensuite, par portions, en deux heures et à la même température, 69,8 parties de 2 - nitro - 3 - (4' - chlorophénylthio) - 4.6 - dichloro - aniline, après quoi on chauffe à reflux le mélange réactionnel pendant 18 heures. On rend alors le mélange réactionnel alcalin à la phénolphtaléine, avec précaution, au moyen de 18 parties de carbonate de sodium, on refroidit à 80 °, on ajoute, à cette température 400 parties en volume de chlorobenzène, puis, après avoir agité pendant une courte durée, on filtre à chaud. On lave à chaud le résidu avec un peu de chlorobenzène. Dans une ampoule à décantation on sépare la phase chlorobenzène, on lave à l'eau, on séche sur sulfate de sodium, après quoi on évapore à siccité sous le vide de la trompe à eau. Le composé recristallisé dans le benzène, c'est-à-dire la 4.6 - dichloro - 3 - (4' - chloro - phénylthio) - 1.2 - phénylène - diamine, fond à 116-117 °. On obtient 48,2 parties, soit 75,5 % de la quantité théorique.

Exemple 3. — Dans un ballon de sulfonation, on chauffe à 140 ° au bain d'huile 120,5 parties de 2 - nitro - 3.4.6 - trichloro - aniline et 64,25 parties de p - chlorophénol, puis on ajoute goutte à goutte en 40 minutes 56 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de potassium. On chauffe ensuite jusqu'au lendemain, avec une température du bain d'huile égale à 160 °. Il se sépare alors 36 parties en volume d'eau, sous forme de condensat. On refroidit ensuite à 100 °, puis on introduit en agitant 4 000 parties en volume d'eau et 100 parties d'une solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de sodium. On sépare par filtration le précipité qui s'est formé et on le séche à l'air. On obtient 153 parties du produit brut, soit 91 % du rendement théorique. La recristallisation du produit brut dans 1 300 parties en volume d'éthanol donne 110 parties, soit 66,2 % du rendement théorique, de la 2 - nitro - 3 - (4' - chloro - phénoxy) - 4.6 - dichloro - aniline, fondant à 125-127 °.

A titre comparatif, il est décrit ci-dessous la préparation, au moyen des procédés couramment utilisés jusqu'à présent, de la 2 - nitro - 3 -

(4' - chloro - phénoxy) - 4.6 - dichloro - aniline à partir du 2 - acétylamino - 3.5.6 - trichloro - nitrobenzène et du p - chlorophénol, avec utilisation de 1 à 2 équivalents d'hydroxyde de potassium.

Exemple 4. — On chauffe à 135 °, au bain d'huile, 56,7 parties de 2 - acétylamino - 3.5.6 - trichloro - nitrobenzène et 25,7 parties de p - chlorophénol. Il se produit alors une fusion. A une température du bain d'huile allant de 140 à 170 ° et une température interne allant de 135 à 160 °, on ajoute goutte à goutte en 40 minutes 22,4 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de potassium (1 équivalent) et on chasse continuellement l'eau par distillation. On laisse séjourner pendant 12 heures avec une température du bain d'huile égale à 160 °, puis on refroidit à 100 ° et on verse l'huile qui s'est formée dans 100 parties en volume d'eau et 200 parties en volume d'une solution normale d'hydroxyde de sodium. On sépare par filtration le produit semi-solide qui a précipité, on le traite par une solution binormale d'hydroxyde de sodium, on le filtre de nouveau et on le lave soigneusement à l'eau. On obtient 42 parties de ce produit brut semi-solide, soit 56 % du rendement théorique.

A partir de 500 parties en volume d'éthanol, on peut isoler 6,3 parties d'un produit fondant à 185-188 °, lequel ne correspond pas à la 2 - nitro - 3 - (4' - chlorophénoxy) - 4.6 - dichloro - aniline attendue et n'est pas non plus la 2 - nitro - 3 - (4' - chlorophénoxy) - 4.6 - dichloro - aniline saponifiée. La concentration de la liqueur-mère permet d'isoler 7,5 parties (soit 11,2 % du rendement théorique) de la 2 - nitro - 3 - (4' - chloro - phénoxy) - 4.6 - dichloro - aniline, dont la température de fusion à l'état pur est de 126-128 °. Un fractionnement supplémentaire fournit uniquement des produits semi-solides qu'il est impossible d'identifier.

Exemple 5. — Dans un ballon de sulfonation, on chauffe à 150 ° au bain d'huile 56,7 parties de 2 - acétylamino - 3.5.6 - trichloro - nitrobenzène et 25,7 parties de p - chlorophénol. A la masse fondue qui s'est formée, on ajoute goutte à goutte, en 40 minutes, 44,8 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de potassium (2 équivalents) et on chasse continuellement l'eau par distillation. On laisse séjourner pendant 12 heures avec une température du bain égale à 160 °, après quoi on refroidit à 100 ° et on verse le produit réactionnel ainsi obtenu dans 2 000 parties en volume d'eau et 200 parties en volume d'une solution normale d'hydroxyde de sodium. On agite ensuite pendant 30 minutes, puis on sépare par essorage le précipité qui s'est formé et on recristallise le produit brut dans 800 parties en volume d'éthanol. On obtient 20,7 parties de la 2 - nitro - 3 - (4' - chloro - phénoxy) - 4.6 - dichloro - aniline, soit 31,2 %

[1.499.717]

du rendement théorique. Le composé fond à 125-127 °.

Il ressort des exemples 3, 4 et 5 qu'avec le procédé conforme à la présente invention (exemple 3) on obtient des rendements considérablement plus élevés qu'avec les procédés antérieurement connus.

En opérant de la manière décrite dans les

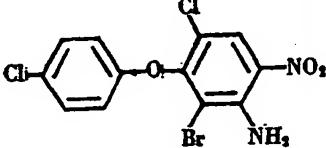
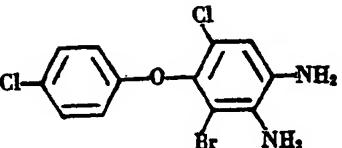
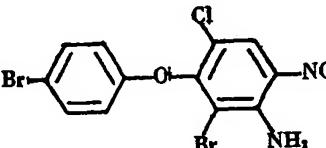
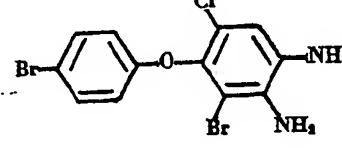
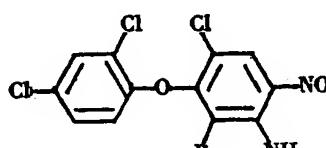
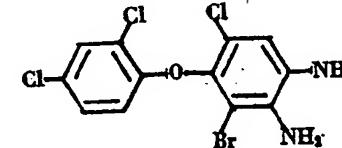
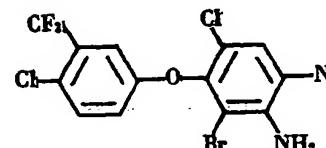
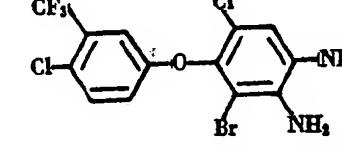
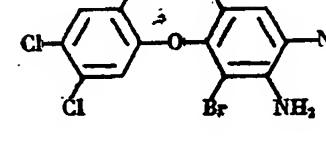
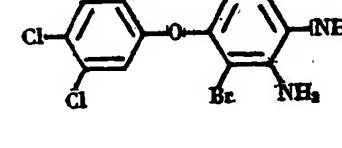
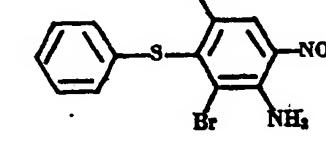
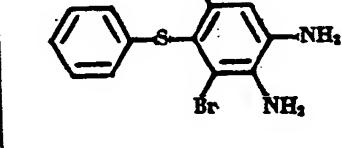
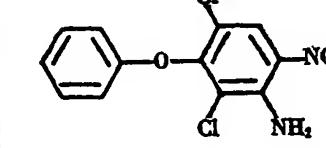
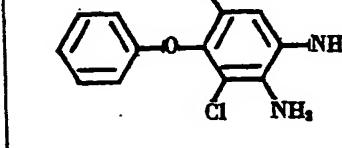
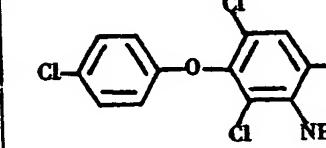
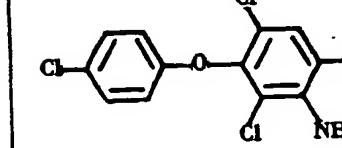
exemples 1, 2 et 3, on obtient, à partir de quantités équivalentes d'halogénophénols, portant les substituants indiqués, les phénolxy-2-nitro-anilines et les phénylthio-2-nitro-anilines indiquées dans le tableau ci-dessous. Ces composés peuvent donner, par réduction, les 2-phénylène-diamines correspondantes :

	Nitraniiline	Point de fusion	Phénylène-diamine	Point de fusion
1		133-135		85-87
2		127-129		99-97
3		137-139		82-84
4		131-133		Huile
5		134-135		115-117
6		92-94		105-107
7		138-140		117-120

	Nitraniline	Point de fusion °C	Phénylène-diamine	Point de fusion °C
8		149-151		143-145
9		157-159		Huile
10		119-121		116-117
11		165-167		166-168
12		136-138		92-94
13		218-220		136-137
14		234-236		141-143
15		164-166		79-80

[1.499.717]

	Nitraniline	Point de fusion °C	Phénylene-diamine	Point de fusion °C
16		190-192		Huile
17		200-202		160-162
18		182-184		95-97
19		160-162		99-101
20		180-182		135-137
21		145-148		77-79
22		191-193		121-122
23		168-170		127-129

	Nitraniine	Point de fusion °C	Phénylène-diamine	Point de fusion °C
24		152-153		156-157,5
25		150-152		182-184
26		157-159		120-122
27		165-167		130-132
28		213-215		133-135
29		129-131		145-148
30		154-156		107-110
31		157-158		143-144

	Nitraniine	Point de fusion °C	Phényle-diamine	Point de fusion °C
32		155-158		164-165
33		157-158		Huile
34		177-179		126-128

Par la réaction, conforme à la présente invention, de 2 - nitro - 3.4.5 - trihalogéno - anilines, répondant à la formule générale III avec des phénols ou des thiophénols, répondant à la formule générale II, on obtient les isomères possibles de ces 1.2 - nitraniines, ou des mélanges d'isomères de ces 1.2 - nitraniines, ceci suivant qu'un seul ou les deux atomes d'halogène en position 3 ou 5 participent à la réaction.

A partir de quantités équivalentes de phénols ou de thiophénols, portant les substituants correspondants, et de la 2 - nitro - 3.4.5 - trichloro - aniline, on peut obtenir par exemple les produits suivants, répondant à la formule générale I. Les chiffres entre parenthèses indiquent la position des substituants dans les isomères :

La 2 - nitro - 3.4(4.5) - dichloro - 5(3) - (4' - chloro - phén oxy) aniline, fondant à 190-192 °C;

La 2 - nitro - 3.4(4.5) - dichloro - 5(3) - (2'.4' - dichloro - phén oxy) - aniline, produit huileux (mélange d'isomères) ;

La 2 - nitro - 3.4(4.5) - dichloro - 5(3) - (3'.4' - dichlorophén oxy) - aniline, fondant à 170-173 °C;

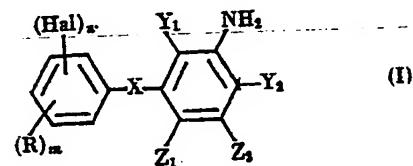
La 2 - nitro - 3.4(4.5) - dichloro - 5(3) - phényl - thio - aniline, produit huileux (mélange d'isomères) ;

La 2 - nitro - 3.4(4.5) - dichloro - 5(3) - (4' - chlorophénylthio) - aniline, fondant à 131-133 °C;

La 2 - nitro - 3.4(4.5) - dichloro - 5(3) - (3'.4' - dichlorophénylthio) - aniline, fondant à 147-150 °C.

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :
1° A titre de produits industriels nouveaux, des 1.2 - nitraniines répondant à la formule générale I :



dans laquelle :

Un des symboles Y_1 et Y_2 représente le groupe nitro et l'autre un atome d'hydrogène ou d'halogène;

Z_1 et Z_2 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

Hal est un halogène, plus particulièrement le chlore ou le brome;

R est un reste alkyle, halogéno - alkyle ou alcoxy, à bas poids moléculaire;

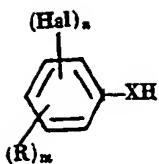
X est l'oxygène ou le soufre;

n est égal à 0, 1, 2 ou 3;

m est égal à 0, 1 ou 2,

l'un au moins des trois symboles Z_1 , Z_2 , Y_1 (ou Y_2) devant être un atome d'halogène.

2° Un procédé de préparation des produits spécifiés sous 1°, procédé selon lequel on fait réagir un phénol ou un thiophénol répondant à la formule générale II :

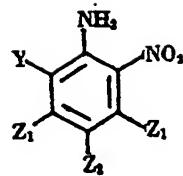


(II)

dans laquelle Hal, R, X, n et m ont la signification indiquée sous 1°, à des températures de 100 à 200 °C et en présence d'une base minérale forte, avec une halogéno - 2 - nitro - aniline, répondant à la formule générale III :

(Voir formule colonne ci-contre)

dans laquelle un des deux Z_1 est un atome d'halogène, l'autre Z_1 , ainsi que Z_2 et Y sont l'hydro-



(III)

gène ou un halogène, mais au moins l'autre Z_1 ou l'un des symboles Y et Z_2 devant être un halogène.

Société dite :

AGRIPAT S.A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.